

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-135244

(43)Date of publication of application : 22.05.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/388
H01L 31/0264
// H01L 27/14

(21)Application number : 09-097571

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 15.04.1997

(72)Inventor : YAMAMOTO KOSAKU
OZAKI KAZUO
TANAKA MASAHIRO

(30)Priority

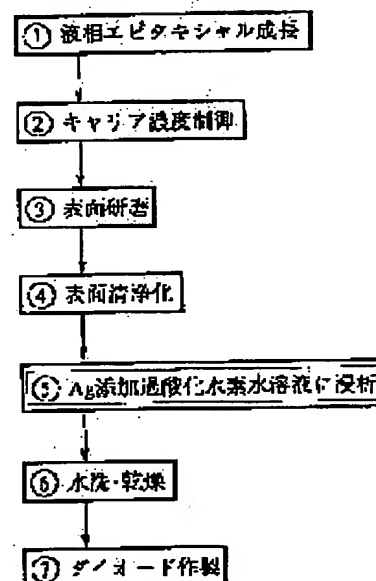
Priority number : 08236074 Priority date : 06.09.1996 Priority country : JP

(54) MANUFACTURING METHOD OF SEMICONDUCTOR CRYSTAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the controllability of a Ib element and prolong the life time without activation, by doping the Ib element in an HgCdTe epitaxially grown layer by dipping this layer in a soln. contg. Ib element ions.

SOLUTION: Step 1 epitaxially grows a nondoped p-type HgCdTe layer in liq. phase of a Ti-rich melt on a CdTe substrate. After a carrier concn. controlling step 2 and surface polishing step 3, a surface purifying step 4 removes the natural oxide film, etc., on the surface of the HgCdTe layer to purify the surface. Ag added hydrogen peroxide soln. dipping step 5 dips the HgCdTe layer in an Ag added hydrogen peroxide prepared in this step during ultrasonic vibration of the soln. Thus, Ag is coped enough to prolong the lifetime but have no adverse influence on the characteristics of a photo diode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3479928

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-135244

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月22日

(51) Int.Cl.*

識別記号

F I

H 0 1 L 21/388

H 0 1 L 21/388

31/0264

31/08

N

// H 0 1 L 27/14

27/14

K

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-97571

(22) 出願日 平成9年(1997) 4月15日

(31) 優先権主張番号 特願平8-236074

(32) 優先日 平8 (1996) 9月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72) 発明者 山本 功作

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 尾▲崎▼ 一男

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 田中 昌弘

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柏谷 昭司 (外2名)

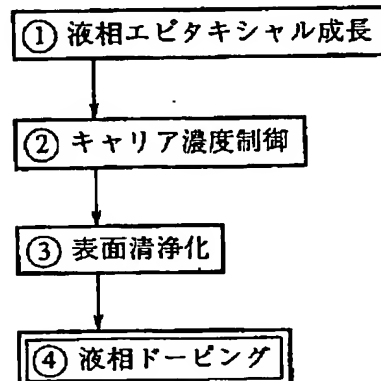
(54) 【発明の名称】 半導体結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体結晶の製造方法に関し、ノン・ドーパ
HgCdTe成長層にI b族元素を制御性良く、且つ、
活性化しないがライフタイムが長くなるようにドーパ
する。

【解決手段】 HgCdTeエピタキシャル成長層をI
b族元素イオンを含む溶液中に浸析することによって、
HgCdTeエピタキシャル成長層中にI b族元素をド
ーピングする。

本発明の原理的フローの説明図



【特許請求の範囲】

【請求項1】 HgCdTeエピタキシャル成長層をIb族元素イオンを含む溶液中に浸析することによって、前記HgCdTeエピタキシャル成長層に前記Ib族元素のドーピングを行なうことを特徴とする半導体結晶の製造方法。

【請求項2】 上記HgCdTeエピタキシャル成長層として、ノン・ドーパの結晶のキャリア濃度制御をHg空孔濃度制御によって行ない、正孔濃度を $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ としたp型HgCdTeエピタキシャル成長層を用いたことを特徴とする請求項1記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項3】 上記溶液中のIb族元素の濃度を、1ppb \sim 100ppmとすることを特徴とする請求項1または2に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項4】 上記溶液における過酸化水素水の容量比が、5 \sim 90%であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項5】 上記HgCdTeエピタキシャル成長層をIb族元素イオンを含む溶液中に浸析する前に、エッチングによって表面を清浄化することを特徴とする請求項4記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項6】 上記Ib族元素の濃度を1 \sim 100ppm、浸析時間を10 \sim 90分、上記溶液の温度を10 \sim 30 $^{\circ}\text{C}$ とすると共に、浸析時に超音波振動を加えることを特徴とする請求項4または5に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項7】 上記Ib族元素を含む溶液にコロイダルシリカ及び過酸化水素水を加えると共に、上記浸析工程が研磨工程であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項8】 上記過酸化水素水を加えた後の上記Ib族元素を含む溶液のpHを7.5以下にすると共に、前記Ib族元素の濃度を1 \sim 100ppm、浸析時間を10 \sim 90分、前記溶液の温度を10 \sim 30 $^{\circ}\text{C}$ とすることを特徴とする請求項7記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項9】 上記溶液中のIb族元素の濃度を、1 \sim 100ppbとすることを特徴とする請求項7記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項10】 上記溶液中に含有させるIb族元素を、前記Ib族元素を含む物質を上記HgCdTeエピタキシャル成長層と同時に、或いは、事前に研磨することのいずれかにより前記溶液に供給することを特徴とする請求項9記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項11】 上記Ib族元素を含む物質が、前記Ib族元素をドーパしたHgTe、CdTe、或いは、HgCdTeのいずれかであることを特徴とする請求項10記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項12】 上記Ib族元素を含む物質が、前記Ib族元素をドーパした研磨治具であることを特徴とする

請求項10記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項13】 上記Ib族元素を含む物質が、上記HgCdTeエピタキシャル成長層をアルミナ研磨したのちの表面に形成した前記Ib族元素の薄膜であることを特徴とする請求項10記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項14】 上記Ib族元素を含む物質が、上記HgCdTeエピタキシャル成長層の表面に形成した保護膜上に設けた前記Ib族元素の薄膜であることを特徴とする請求項10記載の半導体結晶の製造方法。

【請求項15】 上記Ib族元素がAgであることを特徴とする請求項1乃至14のいずれか1項に記載の半導体結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体結晶の製造方法に関するものであり、特に、赤外線センサに用いるHgCdTe結晶中におけるキャリアのライフタイムを長くするための半導体結晶の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、10 μm 帯近傍の赤外線を検知する赤外線検出装置としては、HgCdTe層に形成したpn接合ダイオードをフォトダイオードとしたものを用い、このフォトダイオードを一次元アレイ状或いは二次元アレイ状に配置すると共に、読出回路との電気的なコンタクトをとるために、フォトダイオードアレイ基板及び読出回路基板を、双方に形成したIn等の金属のバンパで貼り合わせる構造が採用されている。

【0003】図5参照

この従来のHgCdTe赤外線センサアレイは、まず、閉管チップング法を用いて、Teリッチの融液中でCdTe基板11上にノン・ドーパのp型HgCdTe層12を液相エピタキシャル成長させたのち、Hg蒸気中での熱処理により、Hg空孔の一部をHg原子で埋めるp処理によって、p型HgCdTe層12の正孔濃度を $0.5 \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ に制御する。

【0004】次いで、表面平坦化、及び、厚みの均一化のために、アルミナ研磨を行なって、p型HgCdTe層12の厚さを15 \sim 25 μm に制御したのち、Biイオンを選択的にイオン注入してn $^{+}$ 型領域13を形成してフォトダイオードとする。

【0005】次いで、陽極酸化膜14及びZnS膜15を設けたのち、コンタクトホール16を介してn側電極となるIn電極17を設け、このIn電極17を利用して読出回路基板（図示せず）と貼り合わせて赤外線検出装置を構成していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のノン・ドーパのHgCdTe液相エピタキシャル成長層を用いたフォトダイオードの量子効率、0.2 \sim 0.5であ

り、検出感度が低いという問題があった。

【0007】これは、ノン・ドーパのHgCdTe液相エピタキシャル成長層中における、少数キャリアの寿命（ライフタイム）が短く、pn接合に集まるキャリアの数、図5の場合には、電子の数が少ないためである。

【0008】この様なライフタイムの問題を改善するには、p型HgCdTe層の厚さを薄くして、電子がpn接合に到達する前に消滅するのを低減させれば良いが、厚さを薄くすると、フォトキャリアを発生するための体積が減少するため、量子効率に限界があり、厚さとしては15μmが下限となる。

【0009】また、他の方法としては、キャリア濃度を下げれば、ライフタイムを長くすることができるが、キャリア濃度を低くすると、ゼロバイアス抵抗が低下し、

$$R_0 \cdot A = (kT \cdot N_A \cdot \tau_e) / (q^2 \cdot n_i^2 \cdot d)$$

で表されるため、キャリア濃度、即ち、アクセプタ濃度 N_A を低下させると、ゼロバイアス抵抗 R_0 が低下するためである。

【0011】したがって、正孔濃度の下限は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であり、厚さの下限15μmと組み合わせた場合の量子効率は、0.5程度であり、この様な方法では量子効率の十分な改善が得られなかった。

【0012】さらに、他の方法としては、ドーピングを行なってライフタイムを長くする方法も知られており、HgメルトからHgCdTe層を成長させる場合には、V族元素であるAsやSbを効果的にドーピングすることができるが、Teリッチメルトからの液相成長では、V族元素のドーピングが困難であり、且つ、ドーピングしたとしてもp型不純物として活性化せず、n型を示すという問題がある。

【0013】一方、Teリッチメルトからの液相成長の場合にも、Ag等のI族元素の場合には、結晶中に容易に取り込まれ、p型不純物として活性化するが、液相成長後の熱処理工程、即ち、Hg空孔を埋めるp処理工程において、I族元素がエピタキシャル成長層表面に移動し、しかも100%活性化するため、表面の正孔濃度が高くなる。

【0014】図6(a)及び(b)参照

図6(a)は、as grown結晶、即ち、成長直後の結晶におけるSIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) 分析によるAg濃度分布を示す図であり、ほぼ $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度の均一な濃度分布を有しているのに対して、図6(b)に示すp処理後の結晶の場合には、エピタキシャル成長層表面の不純物濃度が 10^{18} cm^{-3} 程度に上昇しているのが確認されたが、これは、p処理工程において、Hg空孔がHg原子で埋められる過程で、ドーピングされていたAg元素が表面に追い出されたことによるものと考えられる。

【0015】したがって、この様なエピタキシャル成長

暗電流が増加し、ノイズが増えるという問題がある。

【0010】即ち、暗電流 I_d は、 k をボルツマン定数、 T を絶対温度、 R_0 をゼロバイアス抵抗、及び、 q を電荷素量とした場合、

$$I_d = kT / (R_0 \cdot q)$$

で表されるため、ゼロバイアス抵抗 R_0 に反比例し、ゼロバイアス抵抗 R_0 の低下と共に、暗電流 I_d が増加することになるが、ゼロバイアス抵抗 R_0 は、 A をpn接合の面積、 N_A をp型HgCdTe層におけるアクセプタ濃度、 τ_e をp型HgCdTe層における電子のライフタイム、 n_i^2 をp型HgCdTe層及び n^+ 型領域における熱平衡状態の真性キャリア濃度の積、及び、 d を空間電荷領域分を除いたp型HgCdTe層の厚さとした場合、

層にダイオードを形成すると、高キャリア濃度のpn接合、即ち、 p^+ / n^+ 接合となるため、トンネル電流に起因するリーク電流が多く、且つ、微分抵抗が低くなり、正常な電流-電圧特性を示さないという問題が生ずる。

【0016】図7参照

図7は、この様に形成したフォトダイオードの電流-電圧特性、及び、微分抵抗特性を示す図であり、電流-電圧特性からは、逆バイアス時にリーク電流が流れてダイオード特性を示さないことが分かり、また、微分抵抗特性からは、微分抵抗が低く、且つ、ゼロバイアス抵抗 R_0 が小さいことが分かる。

【0017】したがって、本発明は、ノン・ドーパHgCdTe成長層にIb族元素を制御性良く、且つ、活性化しないがライフタイムが長くなるようにドーピングすることを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】図1は本発明の原理的フローの説明図であり、この図1を参照して本発明における課題を解決するための手段を説明する。

図1参照

(1) 本発明は、半導体結晶の製造方法において、HgCdTeエピタキシャル成長層をIb族元素イオンを含む溶液中に浸析することによって、HgCdTeエピタキシャル成長層中にIb族元素のドーピングを行なうことを特徴とする。

【0019】この様に、HgCdTeエピタキシャル成長層をIb族元素イオンを含む溶液中に浸析する、④の液相ドーピング工程を用いることによって、HgCdTeエピタキシャル成長層中にIb族元素をドーピングすることができる。

【0020】(2) また、本発明は、上記(1)において、HgCdTeエピタキシャル成長層として、ノン・ドーパの結晶のキャリア濃度制御をHg空孔濃度制御によって行なった、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

の正孔濃度のp型HgCdTeエピタキシャル成長層を用いたことを特徴とする。

【0021】この様に、④の液相ドーピング工程を②のHg空孔濃度制御によるキャリア濃度制御工程の後に行なうことにより、Ib族元素を活性化することなくドーピングすることができる。

【0022】(3)また、本発明は、上記(1)または(2)において、溶液中のIb族元素の濃度を、1ppb～100ppmとすることを特徴とする。

【0023】この様に、溶液中のIb族元素の濃度を1ppb～100ppmとすることによって、HgCdTe結晶中におけるライフタイムを十分長くすることができる。

【0024】(4)また、本発明は、上記(1)乃至(3)のいずれかにおいて、Ib族元素を含む溶液における過酸化水素水の容量比が、5～90%であることを特徴とする。

【0025】この様に、Ib族元素を含む溶液における過酸化水素水の容量比を5～90%、より好適には30～70%とすることによって、HgCdTeエピタキシャル成長層の表面にIb族元素とHgとの合金等の異物を析出させることなく、Ib族元素を均一にドーピングすることができる。

【0026】(5)また、本発明は、上記(4)において、HgCdTeエピタキシャル成長層をIb族元素イオンを含む溶液中に浸析する前に、エッチングによって表面を清浄化することを特徴とする。

【0027】この様に、④の液相ドーピング工程の直前に、③の表面清浄化工程、特に、ブロムメタノールによるエッチングを行なって、HgCdTeエピタキシャル成長層に形成されているIb族元素の拡散バリアとなる自然酸化膜等をエッチング除去することにより、表面を常に清浄に保つことができるので、Ib族元素のドーピングがスムーズに行なわれることになる。

【0028】(6)また、本発明は、上記(4)または(5)において、Ib族元素濃度を1～100ppm、浸析時間を10～90分、溶液の温度を10～30℃とすると共に、浸析時に超音波振動を加えることを特徴とする。

【0029】この様に、Ib族元素濃度を1～100ppm、より好適には2～20ppm、浸析時間を10～90分、より好適には15～60分、溶液の温度を10～30℃とすることによって、ライフタイムの改善を可能にする程度の濃度のIb族元素を再現性良くドーピングことができ、また、浸析時に超音波振動を加えることによってIb族元素を均一にドーピングすることができる。

【0030】(7)また、本発明は、上記(1)乃至(3)のいずれかにおいて、Ib族元素を含む溶液にコロイダルシリカ及び過酸化水素水を加えると共に、浸析工程が研磨工程であることを特徴とする。

【0031】この様に、Ib族元素を含む溶液にコロイダルシリカ及び過酸化水素水を加えることによって、コロイダルシリカによる研磨が可能になり、それによって、HgCdTeエピタキシャル成長層に形成されている自然酸化膜等を研磨除去して表面を常に清浄に保つことができるので、Ib族元素のドーピングがスムーズに行なわれることになる。

【0032】(8)また、本発明は、上記(7)において、過酸化水素水を加えた後のIb族元素を含む溶液のpHを7.5以下にすると共に、Ib族元素濃度を1～100ppm、浸析時間を10～90分、溶液の温度を10～30℃とすることを特徴とする。

【0033】この様に、過酸化水素水を加えた後のIb族元素を含む溶液のpHを7.5以下、より好適には7.0以下にすることによって、HgCdTeエピタキシャル成長層の表面にIb族元素とHgとの合金等の異物が析出することがなく、且つ、Ib族元素濃度を1～100ppm、より好適には2～20ppm、浸析時間を10～90分、より好適には15～60分、溶液の温度を10～30℃とすることによって、ライフタイムの改善を可能にする程度の濃度のIb族元素を再現性良くドーピングすることができる。

【0034】(9)また、本発明は、上記(7)において、溶液中のIb族元素の濃度を1～100ppbとすることを特徴とする。

【0035】この様に、溶液中のIb族元素の濃度を1～100ppbとすることによって、HgCdTeエピタキシャル成長層中に結晶性の乱れた領域が点在していても正常な電流-電圧特性を得ることができるので、結晶性の乱れた領域に起因する画素欠陥の発生を防止することができ、また、この濃度は5～50ppbの範囲がより好適である。

【0036】(10)また、本発明は、上記(9)において、溶液中に含有させるIb族元素を、Ib族元素を含む物質をHgCdTeエピタキシャル成長層と同時に、或いは、事前に研磨することにより溶液に供給することを特徴とする。

【0037】この様に、溶液中のIb族元素の濃度を1～100ppbとする場合には、秤量により1～100ppbの濃度にドーピングすることは困難であるので、Ib族元素を含む物質をIb族元素の供給源とし、HgCdTeエピタキシャル成長層と同時に、或いは、事前に研磨することにより溶液に供給することが望ましい。

【0038】(11)また、本発明は、上記(10)において、Ib族元素を含む物質が、Ib族元素をドーピングしたHgTe、CdTe、或いは、HgCdTeのいずれかであることを特徴とする。

【0039】この様に、Ib族元素を含む物質としてIb族元素をドーピングしたHgTe、CdTe、或いは、HgCdTeを用いた場合には、Ib族元素をドーピングした

HgTe、CdTe、或いは、HgCdTeを事前に研磨するか、或いは、HgCdTeエピタキシャル成長層を研磨する際に、Ib族元素をドーパしたHgTe、CdTe、或いは、HgCdTeをHgCdTeエピタキシャル成長層の周辺に貼り付けておき、HgCdTeエピタキシャル成長層と同時に研磨して供給すれば良い。

【0040】(12)また、本発明は、上記(10)において、Ib族元素を含む物質が、Ib族元素をドーパした研磨治具であることを特徴とする。

【0041】この様に、Ib族元素を含む物質としてIb族元素をドーパした研磨治具、例えば、Agをドーパしたステンレス製の研磨治具を用いることによって、研磨の際に研磨治具も研磨されてAg等のIb族元素が溶液中にドーパされることになる。

【0042】(13)また、本発明は、上記(10)において、Ib族元素を含む物質が、HgCdTeエピタキシャル成長層をアルミナ研磨したのちの表面に形成したIb族元素の薄膜であることを特徴とする。

【0043】この様に、HgCdTeエピタキシャル成長層をアルミナ研磨した場合には、表面層が変質してIb族元素の拡散が起こらないので、アルミナ研磨したのちの表面にIb族元素の薄膜を直接堆積させ、研磨することによって溶液にIb族元素を供給することができる。

【0044】(14)また、本発明は、上記(10)において、Ib族元素を含む物質が、HgCdTeエピタキシャル成長層の表面に形成した保護膜上に設けたIb族元素の薄膜であることを特徴とする。

【0045】この様に、HgCdTeエピタキシャル成長層をアルミナ研磨しない場合には、Ib族元素の拡散が起きやすく、Ib族元素がHgCdTeエピタキシャル成長層内に多量に拡散するので、ZnS等の保護膜を介してIb族元素の薄膜を堆積させ、その後、研磨することによって溶液にIb族元素を供給する必要がある。

【0046】(15)また、本発明は、上記(1)乃至(14)のいずれかにおいて、Ib族元素がAgであることを特徴とする。

【0047】この様なIb族元素としては、Ag、Au、Cuを用いることができるが、この内で、Agがフォトダイオード特性に悪影響を与える可能性が最も少ない。

【0048】

【発明の実施の形態】本発明の第1の実施の形態を図2及び図3を参照して説明する。なお、図2は、第1の実施の形態のフローの説明図であり、また、図3は、第1の実施の形態のフォトダイオードの特性の説明図である。

【0049】図2参照

まず、従来と同様に、①の液相エピタキシャル成長工程において、閉管チップング法を用いて、Teリッチの融

液中でCdTe基板上にノン・ドーパのp型HgCdTe層を液相エピタキシャル成長させたのち、②のキャリア濃度制御工程において、Hg蒸気中での熱処理により、Hg空孔の一部をHg原子で埋めるp処理によって、p型HgCdTe層の正孔濃度を $0.5 \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、例えば、 $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ に制御し、次いで、③の表面研磨工程において、表面平坦化、及び、厚みの均一化のためにアルミナ研磨を行なって、p型HgCdTe層の厚さを $15 \sim 25 \mu\text{m}$ 、例えば、 $20 \mu\text{m}$ に薄層化する。

【0050】次いで、④の表面清浄化工程において、プロムメタノールを用いてp型HgCdTe層を軽くエッチングすることによって、p型HgCdTe層の表面に形成されている自然酸化膜等を除去して、表面を清浄化する。

【0051】この表面清浄化工程において、次の工程におけるAgの拡散に対するバリアとなる自然酸化膜等が除去されるので、Agのドーピングがスムーズに行なわれ、且つ、ウェハ面内均一性が保たれることになる。

【0052】次いで、⑤のAg添加過酸化水素水溶液に浸析する工程において、過酸化水素水(H_2O_2)と水(H_2O)との容量比、即ち、 $\text{H}_2\text{O}_2 / (\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O})$ が $5 \sim 90\%$ 、例えば、 50% となる水溶液中に、Ag濃度が $1 \sim 100 \text{ ppm}$ 、例えば、 10 ppm になるように硝酸銀(AgNO_3)を加えてAg添加過酸化水素水溶液を作り、常温において、超音波振動をかけながら、このAg添加過酸化水素水溶液中にp型HgCdTe層を $10 \sim 90$ 分、例えば、 30 分浸析させる。

【0053】この工程において、水溶液中に $5 \sim 90\%$ 、より好適には、 $30 \sim 70\%$ の H_2O_2 を加えることによって、p型HgCdTe層表面にAgとHgの合金等の異物が析出することがなく、また、Ag濃度が $1 \sim 100 \text{ ppm}$ 、より好適には、 $2 \sim 20 \text{ ppm}$ となるように AgNO_3 を加えることによって、ライフタイムを長くするのに十分で、且つ、フォトダイオードの特性に悪影響を与えない程度の濃度のAgをドーパすることができる。

【0054】また、この場合の浸析時間を $10 \sim 90$ 分、より好適には $15 \sim 60$ 分とし、溶液の温度を常温近傍、即ち、 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ とすることによってAgを再現性良くドーパすることができる。

【0055】次いで、⑥の水洗・乾燥工程において、p型HgCdTe層の水洗を行い、アセトン等の有機溶剤で洗浄して水分を除去したのち、乾燥させて、本発明の半導体結晶の製造工程が完了する。

【0056】それ以降は、従来と同様に、⑦のダイオード作製工程において、p型HgCdTe層にBiオンを選択的にイオン注入して n^+ 型領域を形成してフォトダイオードとし、次いで、ZnS膜等を設けたのち、コン

タクトホールを介してn側電極となるIn電極を設け、このIn電極を利用して読出回路基板と貼り合わせて赤外線検出装置を構成する。

【0057】図3参照

図3は、この様にして作製したフォトダイオードの80Kにおける特性を示す図であり、電流-電圧特性からは、逆バイアス時のリーク電流が低減して正常なダイオード特性を示しているのが分かり、また、微分抵抗特性からは、微分抵抗が高くなり、且つ、ゼロバイアス抵抗 R_0 も高くなっているのが分かり、量子効率としては0.6~0.7の値が得られた。

【0058】これは、Agの拡散は、Hg空孔を介して行なわれ、p型HgCdTe層中のHg空孔がAgに置き換わることにより、活性化エネルギーはHg空孔のアクセプタレベルに相当する12meVから、Agの不純物レベルに相当する4meVに変化しているが、Agのドーパ後に熱処理工程を伴っていないので、Agが殆ど活性化しておらず、80Kにおいてはキャリア濃度の変化は殆ど生じていないため、低正孔濃度のp型HgCdTe層のままである。

【0059】したがって、ドーパされたAgはキャリアのライフタイムを短くするHg空孔の不純物準位を無くす作用だけを行なうことによって、キャリア濃度を高めることなく、キャリアのライフタイムを長くすることができるものと考えられる。

【0060】次に、図4を参照して本発明の第2の実施の形態を説明する。

図4参照

まず、第1の実施の形態と同様に、①の液相エピタキシャル成長工程において、閉管チッピング法を用いて、Teリッチの融液中でCdTe基板上にノン・ドーパのp型HgCdTe層を液相エピタキシャル成長させたのち、②のキャリア濃度制御工程において、Hg蒸気中での熱処理により、Hg空孔の一部をHg原子で埋めるp処理によって、p型HgCdTe層の正孔濃度を $0.5 \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、例えば、 $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ に制御し、次いで、③の表面研磨工程において、表面平坦化、及び、厚みの均一化のためにアルミナ研磨を行なって、p型HgCdTe層の厚さを15~25 μm 、例えば、20 μm に薄層化する。

【0061】次いで、④のコロイダルシリカ研磨工程において、コロイダルシリカ(pH=8.5)と H_2O_2 (pH=4.5)とを容量比で1:1にした水溶液中にAg濃度が1~100ppm、例えば、10ppmになるように硝酸銀(AgNO_3)を加えて研磨液を作り、常温において、この研磨液を用いてp型HgCdTe層を10~90分、例えば、30分研磨する。

【0062】このコロイダルシリカ研磨工程において、Agの拡散に対するバリアとなる自然酸化膜等が除去されるので、Agのドーピングがスムーズに行なわれ、且

つ、ウェハ面内均一性が保たれることになる。

【0063】また、研磨液のpHが7.5以下、より好適には、7.0以下になるように、 H_2O_2 の混合比を選定することによって、p型HgCdTe層表面にAgとHgの合金等の異物が析出することがなく、また、Ag濃度が1~100ppm、より好適には、2~20ppmとなるように AgNO_3 を加えることによって、ライフタイムを長くするのに十分で、且つ、フォトダイオードの特性に悪影響を与えない程度の濃度のAgをドーパすることができる。

【0064】また、この場合の研磨時間を10~90分、より好適には15~60分とし、溶液の温度を常温近傍、即ち、10~30℃とすることによってAgを再現性良くドーパすることができる。

【0065】次いで、⑤の水洗・乾燥工程として、p型HgCdTe層の水洗を行い、アセトン等の有機溶剤で洗浄して水分を除去したのち、乾燥させて、本発明の第2の実施の形態の半導体結晶の製造工程が完了する。

【0066】それ以降は、従来と同様に、⑥のダイオード作製工程において、p型HgCdTe層にBiオンを選択的にイオン注入して n^+ 型領域を形成してフォトダイオードとし、次いで、ZnS膜等を設けたのち、コンタクトホールを介してn側電極となるIn電極を設け、このIn電極を利用して読出回路基板と貼り合わせて赤外線検出装置を構成する。

【0067】この第2の実施の形態においては、表面清浄化工程とAgドーパ工程とを、コロイダルシリカ研磨工程として一度の工程で行なうので、製造工程が簡素化されるという利点がある。

【0068】また、この第2の実施の形態の場合にも、上記の第1の実施の形態と同様に、正常な電流-電圧特性、及び、高い微分抵抗特性を示すと共に、量子効率が0.6~0.7のフォトダイオードが得られる。

【0069】上述のように、Agを1ppm~100ppm含む溶液中にp型HgCdTe層を浸漬して、Agをドーパすることによって正常な電流-電圧特性、及び、高い微分抵抗特性を示すと共に、量子効率が0.6~0.7のフォトダイオードが得られるが、それ以降の研究によって1ppb~100ppmの範囲においても同様な効果が得られることが判明した。

【0070】しかし、使用するp型HgCdTe層によっては、20mm角の結晶に数個~数十個の結晶性の乱れた領域が存在し、Ag濃度が1ppm~100ppmの場合には、この結晶性の乱れた領域にAgが過剰に集積してキャリア濃度が高くなり、この領域に p^+/n^+ 接合が形成されてリーク電流が増大し、画素欠陥が発生するという問題がある。

【0071】即ち、結晶性の良好な領域においては図3に示した良好な耐圧特性を示す電流-電圧特性が得られるものの、結晶性の乱れた領域においては図7に示した

ような耐圧特性の劣化した電流-電圧特性が得られる。

【0072】そこで、この様な結晶性の乱れた領域に起因する問題を解決するためには、上記の第1の実施の形態及び第2の実施の形態における溶液に含まれるAgの濃度を1~100ppb、より好適には5~50ppbにすれば良いことが判明した。

【0073】即ち、上記の第1の実施の形態においては、過酸化水素水と水との容量比が1:1の水溶液中に、Ag濃度が1~100ppb、例えば、10ppbになるように硝酸銀を加えてAg添加過酸化水素水溶液を作れば良い。

【0074】また、上記の第2の実施の形態においては、コロイダルシリカと H_2O_2 とを容量比で1:1にした水溶液中にAg濃度が1~100ppb、例えば、10ppbになるように硝酸銀を加えて研磨液を作れば良い。

【0075】但し、1~100ppbの濃度のAgは、1000ccの溶液に対して1~100 μ gのAgに相当し、これはAgの原子数で $5.6 \times 10^{15} \sim 5.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であるので、この様な低濃度を秤量によって精度良く制御することは非常に困難であり、或いは、大量の溶液を形成してその一部を使用する場合には秤量の困難性の問題は解決されるが、不使用の余分な溶液が無駄になるという問題があるので、この様な問題点を解決するための4つの方法を以下に示す。

【0076】これらの4つの改良した実施の形態は、いずれも上記の第2の実施の形態の変形例であり、第4の改良した実施の形態以外は、④のコロイダルシリカ研磨工程以外は第2の実施の形態と実質的に同一であり、第4の改良した実施の形態においては、③の表面研磨工程が存在しない点でも第2の実施の形態と相違するものである。

【0077】まず、第1の改良した実施の形態を説明すると、研磨液にAgをドーピングする際に、Ag供給源としてAgをドーピングしたダミー-HgCdTe結晶を用い、このダミー-HgCdTe結晶を、研磨治具の結晶固着面の研磨すべき結晶の周辺に貼り付けて、研磨液中において研磨すべきp型HgCdTe層と同時に研磨する方法である。

【0078】この場合、1000ccの研磨液に対して、Ag濃度が 10^{20} cm^{-3} の20mm角のダミー-HgCdTe結晶を1 μ m研磨した場合、
 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 1\mu\text{m} \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
 $= 4 \times 1 \times 10^{-4} \times 10^{20} = 4 \times 10^{16}$
 で、 4×10^{16} 個の原子数となり、これは
 $(4 \times 10^{16}) / (5.6 \times 10^{15}) \approx 7.14$
 で約7.1ppbに相当する。

【0079】この場合、ダミー-HgCdTe結晶の研磨量は、ダミー-HgCdTe結晶のAg濃度、ダミー-HgCdTe結晶の面積、及び、研磨液の使用量に応じて、

研磨液中のAg濃度が1~100ppb、より好適には、5~50ppbになるようにすれば良い。

【0080】また、この様なダミーウェハを用いる場合には、p型HgCdTe層の研磨と同時に研磨する必要は必ずしもなく、ダミーウェハのみを固着した研磨治具を用いて、事前に研磨することによって、研磨液中にAgをドーピングしても良いものであり、この場合の方が、Agのドーピング量をp型HgCdTe層の研磨量と独立に制御することができる。

【0081】さらに、この場合のダミーウェハは、AgドーピングのHgCdTe結晶に限られるものでなく、AgドーピングのHgTe結晶或いはAgドーピングのCdTe結晶を用いても良いものであり、これらは2元化合物であるのでAgドーピング結晶の準備・製造が容易であり、特に、HgTeはCdTeに比べて融点が高いので準備・製造が容易である。

【0082】次に、第2の改良した実施の形態を説明すると、研磨液にAgをドーピングする際に、Ag供給源としてAgをドーピングしたステンレス製研磨治具を用い、研磨すべき結晶をこの研磨治具に固着し、研磨液中においてp型HgCdTe層と同時に研磨する方法である。

【0083】この場合、1000ccの研磨液に対して、Ag濃度が100ppm含まれ、研磨される部分の表面積が100 cm^2 である研磨治具を1 μ m研磨した場合、研磨されたステンレス中に含有されるAgの量は約6 μ gであるので、これは、6ppbに相当する。

【0084】この場合、研磨治具は研磨布との接触面のみならず、中空円筒部の側面も他の治具と接触し研磨されるので、これらの総研磨量を考慮して、研磨液中のAg濃度が1~100ppb、より好適には、5~50ppbになるようにすれば良い。

【0085】なお、この研磨治具を構成するステンレスには、通常数~数百ppmのAgが含まれているので、この含有量を正確に測定することが望まれる。

【0086】次に、第3の改良した実施の形態を説明すると、研磨液にAgをドーピングする際に、Ag供給源としてp型HgCdTe層上に、Ag薄膜を蒸着し、研磨液中においてp型HgCdTe層を研磨する工程において、Ag薄膜を研磨する方法である。

【0087】この場合、1000ccの研磨液に対して、20mm角のp型HgCdTe層上に10nmのAg薄膜を蒸着した場合、Agの比重を10.5とすると、
 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 10\text{nm} \times 10.5 \text{ g/cm}^3 = 4 \times 1 \times 10^{-6} \times 10.5 \text{ g} = 4.2 \times 10^{-6} \text{ g} = 4.2 \mu\text{g}$
 で、4.2ppbに相当する。

【0088】この場合、Ag薄膜の膜厚は、p型HgCdTe層の面積、及び、研磨液の使用量に応じて、研磨液中のAg濃度が1~100ppb、より好適には、5

～50ppbになるようにすれば良く、例えば、20mm角のウェハ及び1000ccの研磨液を用いる場合には、Ag薄膜を約0.24～23.8nmだけ蒸着すれば良い。

【0089】次に、第4の改良した実施の形態を説明すると、これはp型HgCdTe層の厚さが薄い場合であり、この場合には、アルミナ研磨による薄層化工程が必要ないので、図4に示した②のキャリア濃度制御工程の後に、厚さ300nmのZnS保護膜を蒸着し、次いで、Ag供給源としてZnS保護膜上に、Ag薄膜を蒸着し、研磨液中においてp型HgCdTe層を研磨する工程において、Ag薄膜を研磨する方法である。

【0090】これは、アルミナ研磨後のp型HgCdTe層の表面は変質してAgの進入・拡散が生じなくなっているが、アルミナ研磨をしない状態の表面ではAgの拡散が簡単に生じ、Agが結晶内に入りすぎるので、ZnS保護膜を拡散防止膜として設けるものである。

【0091】この場合、1000ccの研磨液に対して、20mm角のp型HgCdTe層上に10nmのAg薄膜を蒸着した場合、Agの比重を10.5とすると、上記の第3の改良した実施の形態と同様に42ppbに相当する。

【0092】この場合も、Ag薄膜の膜厚は、p型HgCdTe層の面積、及び、研磨液の使用量に応じて、研磨液中のAg濃度が1～100ppb、より好適には、5～50ppbになるようにすれば良いが、ZnS保護膜中にAgが残留不純物的に自然にドーパされている場合があるので、その場合には、ZnS保護膜中のAgによるAg供給量の増加を相殺するように、Ag薄膜の膜厚を決定すれば良い。

【0093】なお、上記の各実施の形態においては、p型HgCdTe層にドーパする元素として、フォトダイオード特性に悪影響を与えないAgを用いているが、Agに限られるものではなく、同じIb族に属するAu或いはCuを用いても良いものである。

【0094】なお、本発明者等は、各種のIb族元素のドーピング方法を既に提案しているが（必要ならば、特願平6-276420号参照）、この提案はフォトダイオード特性に悪影響を与えるIa族元素（Li, Na, K）をIb族元素によって追い出すためのドーピングであり、本発明とは技術思想が異なるものである。

【0095】

【発明の効果】本発明によれば、ライフタイムを長くするためにのみ、HgCdTe結晶中にIb族元素を容易にドーパすることができるので、正常なダイオード特性を示し、且つ、高い量子効率のフォトダイオードを再現性良く形成することができ、画素欠陥のない高解像度の赤外線センサの実用化に寄与するところが大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理的フローの説明図である。

【図2】本発明の第1の実施の形態のフローの説明図である。

【図3】本発明の第1の実施の形態のフォトダイオードの特性の説明図である。

【図4】本発明の第2の実施の形態のフローの説明図である。

【図5】従来の赤外線センサアレイの説明図である。

【図6】従来の赤外線センサアレイにおけるAg濃度の説明図である。

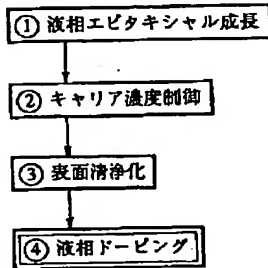
【図7】従来の赤外線センサアレイを構成するフォトダイオードの特性の説明図である。

【符号の説明】

- 11 CdTe基板
- 12 p型HgCdTe層
- 13 n⁺型領域
- 14 陽極硫化膜
- 15 ZnS膜
- 16 コンタクトホール
- 17 In電極

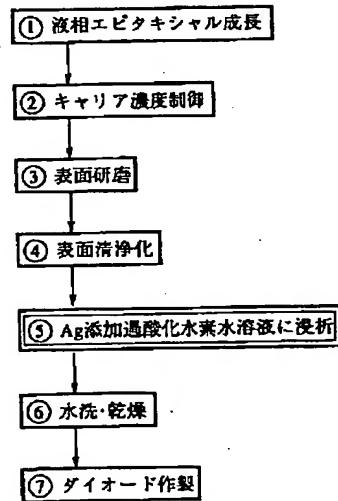
【図1】

本発明の原理的フローの説明図



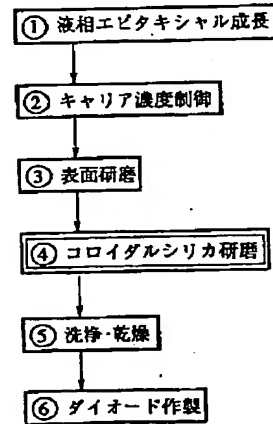
【図2】

本発明の第1の実施の形態のフローの説明図

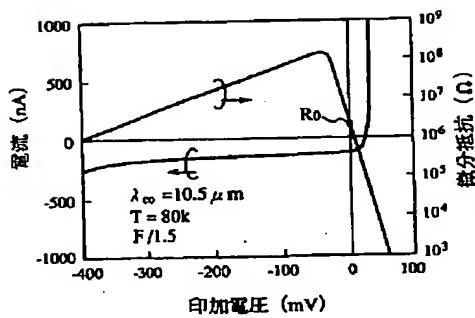


【図4】

本発明の第2の実施の形態のフローの説明図

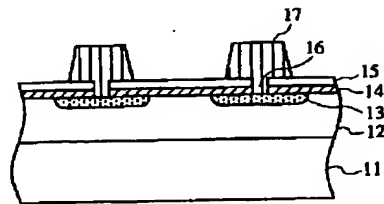


【図3】

本発明の第1の実施の形態の
ダイオードの特性の説明図

【図5】

従来の赤外線センサレイの説明図

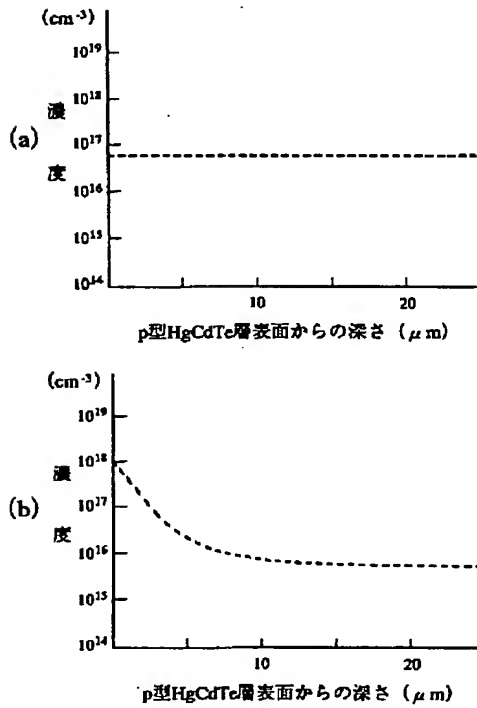


11: CdTe基板
12: p型HgCdTe層
13: n⁺型領域
14: 陽極酸化膜

15: ZnS膜
16: コンタクトパッド
17: In電極

【図6】

従来の赤外線センサにおけるAg濃度の説明図



【図7】

従来の赤外線センサを構成するフォトリソット特性の説明図

